

海底熱水中のタングステンとモリブデン

宗林 由樹*・岸田 剛一・岡村 慶
石橋純一郎**

要旨 キレート吸着体MAF-8HQを用いるカラム濃縮とICP質量分析法によって、海底熱水中のタングステン濃度を測定した。島弧型熱水系である伊豆小笠原弧水曜海山および沖縄トラフ鳩間海丘の熱水試料では、タングステン濃度とマグネシウム濃度の関係は、熱水と海水の単純な混合直線で表された。熱水端成分のタングステン濃度は水曜海山では14.7 nmol/kg、鳩間海丘では124 nmol/kgであった。沖縄トラフ与那国海丘では、タングステン濃度はさらに高いと推定された。外洋海水中のタングステン濃度は56 pmol/kgであるので、島弧型熱水系は海洋へのタングステン供給源として重要である。一方、同属元素のモリブデン濃度は海水中では106 nmol/kgであったが、熱水中では数nmol/kgまで減少した。これは硫化物として沈殿したためと考えられる。

1. 緒言

海底熱水活動は、1977年に初めて直接観測された。海底下にしみ込んだ海水は、マグマによって加熱され、300~400℃の高温熱水として噴出する。この過程は、岩石圏と地球表層の間のエネルギーと物質移動の主要な経路であると考えられている。海底熱水系は、上部マントルが上昇して海洋地殻を生み出している中央海嶺と、海洋地殻が地球内部に沈み込む島弧-海溝系に多く見られる。しかし、海底熱水系を発見し、熱水試料を採取することは技術的に難しく、また多額の費用を要するため、熱水中の多くの微量元素の挙動はよくわかっていない。

タングステンとモリブデンはともに6族元素であり、酸化的な海水中では酸素酸 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} として溶存する。太平洋においてタングステンはモリブデンと同様に表層から深層まで一様に分布している[1]。平

均濃度はタングステンで56 pM、モリブデンで101 nMである。我々は1987年に行われた東京大学海洋研究所白鳳丸KH-87-2航海に参加し、南西諸島西方の沖縄トラフ伊平屋海凹において、1000 m以深の深層水中でタングステン濃度が有意に高いことを見出した(図1)[2,3]。観測された最高濃度は254 pMに達し、平均濃度は79 pMであった。一方、モリブデンには濃度異常は認められなかった。沖縄トラフは背弧海盆におけるリフト形成の初期段階にあり、島弧型熱水活動が発見されてきている[4]。そのため、タングステンの濃度異常の原因は熱水活動であると推定されたが、熱水試料を分析することが困難であったため、14年の間、確証は得られなかった。

近年、我々はキレート吸着体MAF-8HQを用いるカラム濃縮法と高感度なICP質量分析法に基づく海水中微量元素の多元素同時分析法を確立した[5,6]。本研究では、こ

* 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

** 九州大学大学院理学研究院 〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

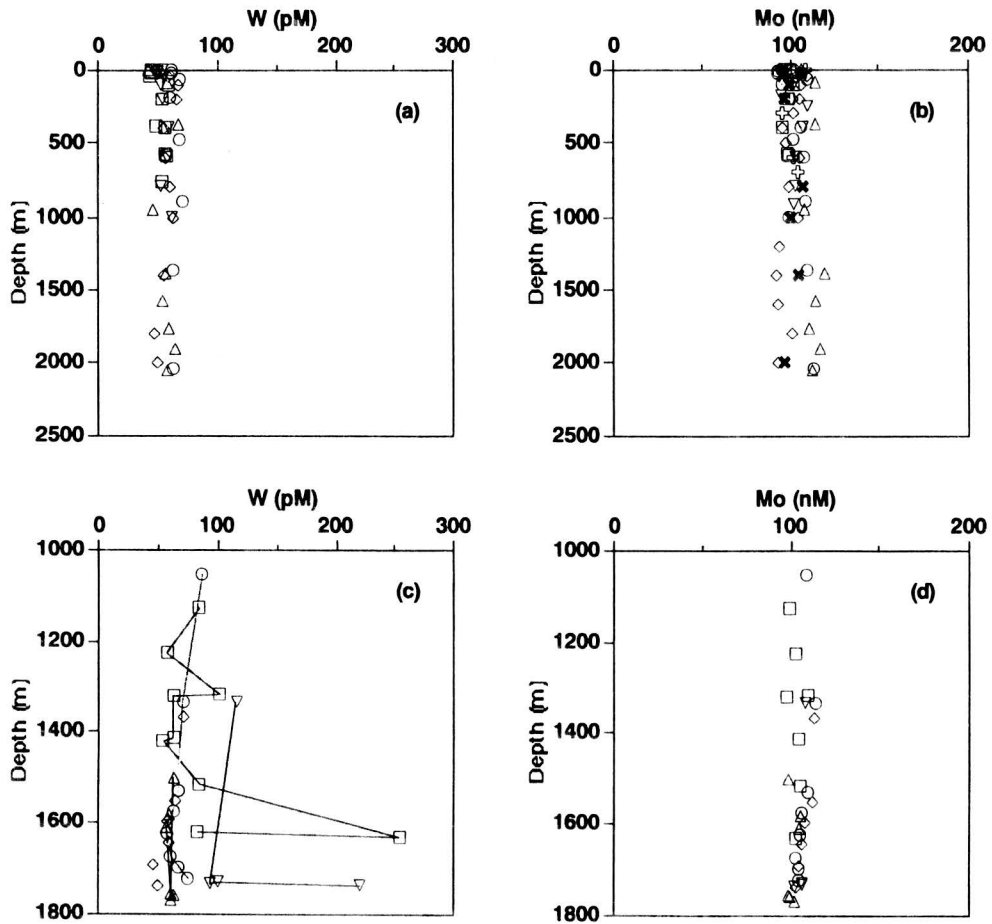


図1 タングステンとモリブデンの海水中鉛直分布
 (a), (b) 黒潮以南の東シナ海における分布、(c), (d) 伊平屋海凹深層水 (27° 35'N, 127° 09'E) における分布

の方法を伊豆小笠原弧水曜海山および沖縄トラフ鳩間海丘、与那国海丘で採取された島弧型熱水試料に適用し、世界で初めて熱水中のタングステン濃度の定量に成功した。

2. 観測海域

水曜海山は北緯28度34分東経140度39分に位置し、伊豆小笠原弧における海山列中央にある海底火山である(図2)。水曜海山には東西2つの峰があり、そのうち西峰山頂部には長径1500m、深さ500mの火口カルデラが存在する。火口カルデラ底(水

深1360m)から噴出する熱水は310℃の高温に達する。熱水から沈殿した硫化物・硫酸塩鉱物により熱水性鉱床が形成されつつあることが確認されている[7]。本研究ではそのカルデラ底から噴出する熱水試料を3回の潜航調査において採取した。2000年11月のNT0012次航海と2001年10月のNT0109次航海での有人潜水艇「しんかい2000」による潜航調査、および2001年8月の新世丸航海における無人潜水艇「はくよう2000」による潜航調査である。

鳩間海丘は西表島の北方沖48km、北緯24度51分、東経123度50分に位置し、水

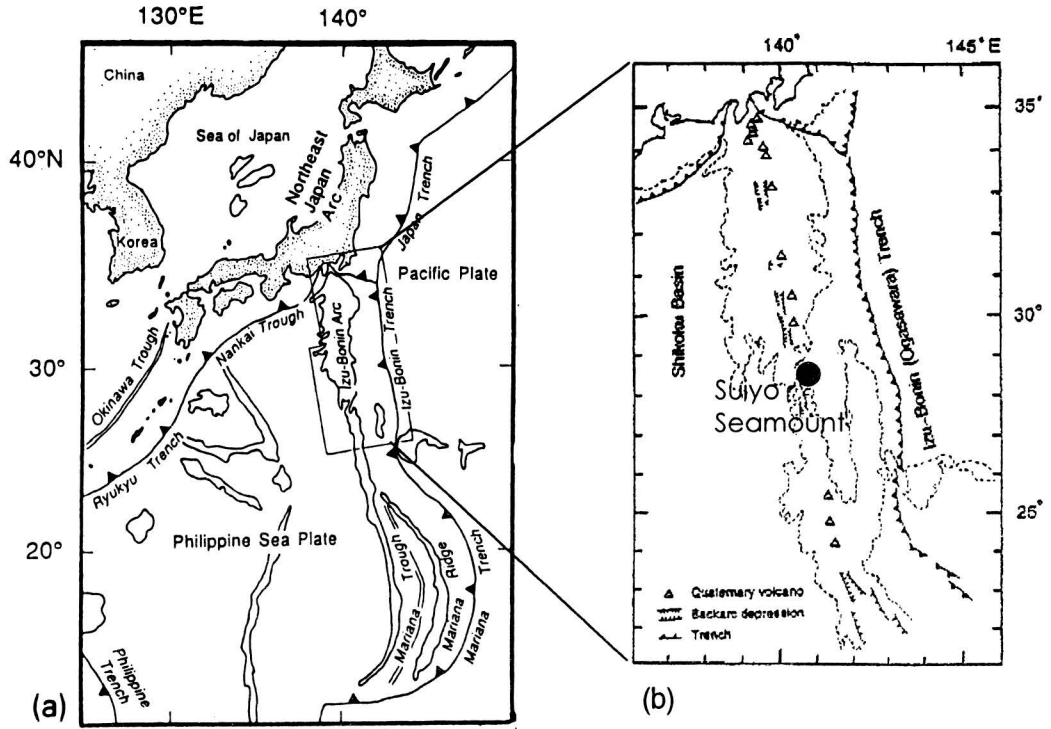


図2 (a) 伊豆小笠原弧の位置、(b) 水曜海山の位置

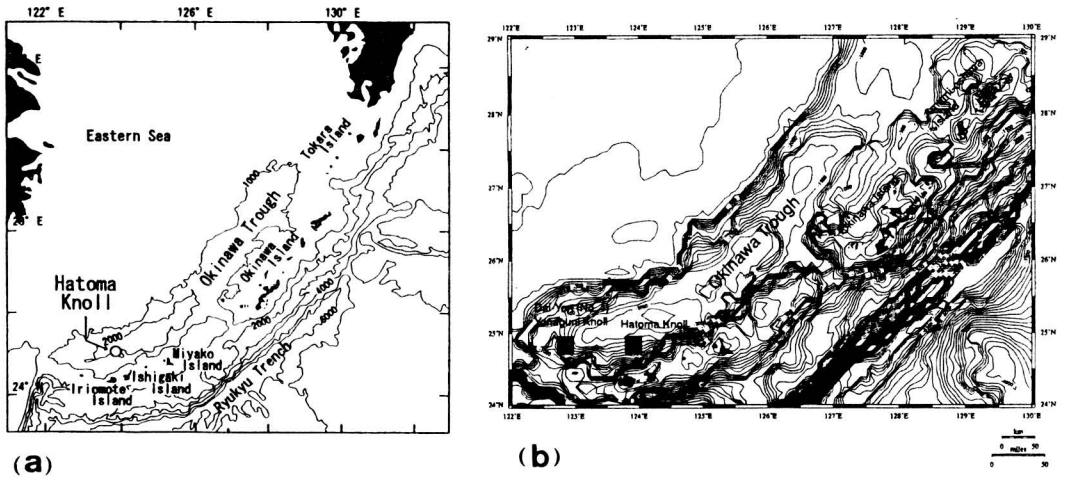


図3 (a) 沖縄トラフの位置、(b) 鳩間海丘と第四与那国海丘の位置

深 1900 m の沖縄トラフ海底から比高 500 m、底面の直径 4 km の海丘である (図 3)。鳩間海丘の山頂部には直径 800 m、比高 150 m の南に開いたカルデラが存在する。鳩間海丘の熱水噴出域はそのカルデラの中に分布しており、堆積物に覆われている [8]。第四与那国海丘は鳩間海丘から西へ約 100 km の北緯 24 度 50 分、東経 122 度 42 分に位置する。第四与那国海丘では谷状地形の中に分布する 20 ヲ以上の熱水噴出域が確認されており、その熱水噴出域が鳩間海丘と比べてより厚い堆積物に覆われていることが地質観察で確認されている [8]。2000 年 5 月および 2001 年 5 月に行われた有人潜水艇「しんかい 2000」による潜航調査によって、鳩間、第四与那国の両海丘から噴出する熱水を採取した。

3. 結果

実試料を分析する前に、中央海嶺の代表的な熱水組成に似せて調製した人工熱水を用いてタングステンの回収実験を行い、回収率が定量的であることを確認した。また、高濃度の実試料については、希釈法で

も測定を行った。MAF-8HQ カラム濃縮法と希釈法の結果はよく一致した。

海底から 300℃ 以上の高温で勢いよく噴出する熱水を純粋なままで採取することは技術的に難しく、多くの熱水試料は周囲の海水がある程度混入した形で採取される。このため、熱水の化学組成を推定するためにマグネシウム濃度を指標として用いる [9]。マグネシウムは、海水濃度は 54 mmol/kg であるが、海底下での熱水生成過程で周辺岩石に取り込まれるため純粋な熱水濃度はゼロとなる。熱水が噴出する際の熱水と海水の混合過程においては、マグネシウムは単純に希釈される。タングステンとモリブデンの濃度をマグネシウム濃度に対してプロットした結果を図 4 と 5 に示す。タングステン濃度は、マグネシウム濃度の減少につれ、直線的に増加した。水曜海山では約 1 年の間に 3 回の調査が行われたが、すべての測定値が同一直線上に並んだ。マグネシウム濃度ゼロの切片のタングステン濃度は 14.7 nmol/kg である。これが純粋な熱水中の濃度であると推定される。沖縄トラフ鳩間海丘でも同様な直線関係が認められ

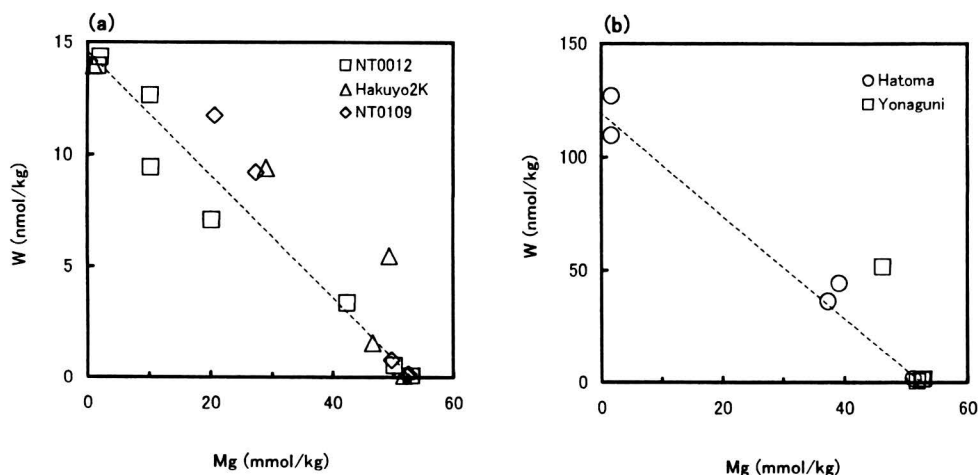


図 4 熱水試料中のタングステン濃度とマグネシウム濃度の関係
(a) 水曜日海山、(b) 鳩間海丘と第四与那国海丘

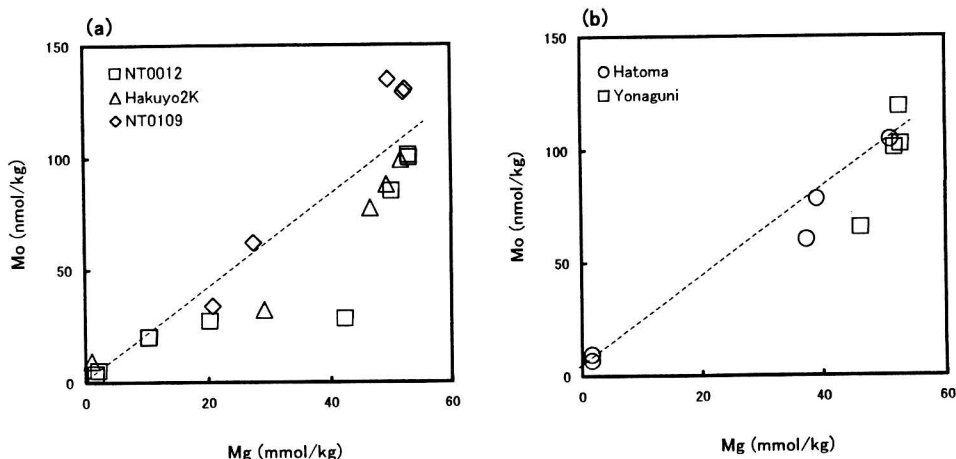


図5 熱水試料中のモリブデン濃度とマグネシウム濃度の関係
 (a) 水曜日海山、(b) 鳩間海丘と第四与那国海丘

た。しかし、その傾きは著しく大きく、熱水端成分のタングステン濃度は124 nmol/kgであった。与那国海丘では試料数が少ないが、タングステン濃度は鳩間海丘の直線関係から予想される値より有意に高かった。鳩間と与那国で大きく値の異なる化学成分は、他には知られていない。一方、モリブデンの熱水濃度は海水濃度より低いことがわかった。熱水端成分のモリブデン濃度は、水曜日海山鳩間海丘とも約5 nmol/kgであった。また、モリブデン-マグネシウムプロットは、熱水端成分と海水端成分を結ぶ直線と比べて、下に凸の曲線を描いた。

4. 考察

島弧系熱水の生成過程を模式的に図6に示す。海底から堆積物中にしみ込んだ海水は、堆積物と反応する。この過程は100℃くらいであるが、堆積物粒子は細かく表面積が大きいので、効果的に反応しうると考えられる。水曜日海山と鳩間・与那国海丘は石英安山岩から成る。この岩石中にしみ込んだ海水がマグマによって加熱され、高温(～400℃) 高圧(～130 bar) で岩石と反応して熱水となる。熱水は硫化物イオンを多

量に含み、還元的である。高温の熱水として海底面から噴出するまでも化学反応を起こす。高温熱水に溶解していた各金属の硫化物は海水との混合による温度低下、pH上昇に伴い溶解度が急激に減少する。熱水噴出口では鉄、亜鉛、銅などの硫化物や硫酸カルシウムが析出し、煙突状の構造物(チムニー)を形成する。熱水が海水中に拡散していく過程では、溶存酸素によって鉄やマンガンが酸化され、含水酸化物が沈殿する。

タングステン-マグネシウムプロットが直線であることは、熱水と海水の混合過程において、タングステンが沈殿しないことを示している。では、熱水中のタングステンはどこから来たのであろうか? 同じ島弧型の熱水であるにもかかわらず、沖縄トラフでは水曜日海山と比べてタングステン濃度が1桁以上も高いのはどうしてだろうか? 熱水中の微量元素濃度は、熱水が生成する過程で反応する岩石や堆積物からどれだけの量が溶け出してくるか、あるいは岩石や堆積物にどれだけの量が取り込まれるかで決まる。水曜日海山と鳩間・与那国海丘では、熱水の温度とシリカ濃度に基づいて、どち

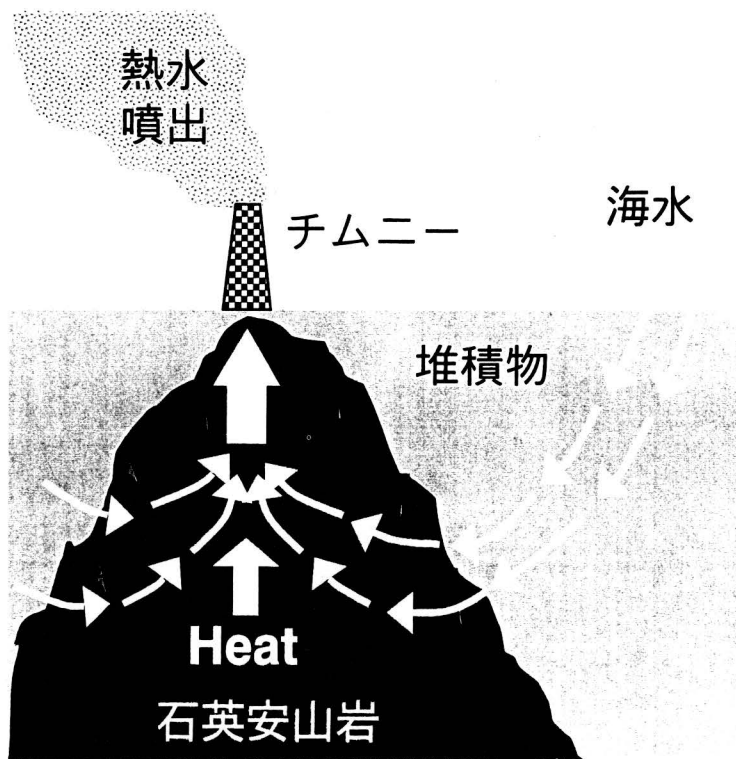


図6 島弧型熱水系の生成過程の模式図

らの高温熱水も海底下の比較的浅いところ（海底下1000 m以浅）で生成したと推定されている。高温熱水反応が起こる温度圧力条件はほぼ同じであると考えられる。水曜海山と鳩間・与那国海丘の石英安山岩中のタングステン濃度はこれまでに報告されていない。一般に石英安山岩は花崗岩と玄武岩の中間的な組成であり、タングステン濃度の平均値は花崗岩では $8.2 \mu\text{mol/kg}$ 、玄武岩では $1.9 \mu\text{mol/kg}$ である[10]。鳩間・与那国海丘の石英安山岩中のタングステン濃度が、水曜海山に比べて1桁以上も高いということは考えにくい。したがって、高温熱水生成時にタングステン濃度に大きな差が生じる原因はない。

タングステンの起源として最も可能性が高いのは、堆積物との反応である。水曜海山の火口カルデラ底に見られる堆積物は、ほとんどが火山活動による噴出物が堆積し

た火山性碎屑物である。これに対して、鳩間海丘の火口カルデラ底では観察される堆積物の量が多く、その組成から陸源由来の碎屑物の割合が多くなっていることがわかっている。与那国海丘の熱水地帯は、谷を埋めた厚い陸源由来の堆積物を通して熱水が噴出しているのが観察されている。タングステン濃度は、海洋堆積物の平均値は $9 \mu\text{mol/kg}$ であるが、沖縄トラフの堆積物では $48 \mu\text{mol/kg}$ と高い値である[11]。一方、水曜海山の堆積物のタングステン濃度は報告されていないが、石英安山岩の値に近いと推定される。

中国大陸にはタングステン濃度の高い地層の存在が知られている。我々の観測によれば、黄海・東シナ海における海水中タングステン濃度は外洋より高く、特に揚子江河口域で著しい[2,3]。これらの事実は、風化過程においてタングステンが溶解するこ

とを示している。熱水系における堆積物との反応は風化よりも高温で起こるので、タングステンが堆積物から溶解することは十分に考えられる。

これまでに測定された熱水溶存成分で、鳩間海丘と与那国海丘とで大きく値の異なるのはタングステンのみである。タングステン濃度は堆積物との反応の度合いによって変化すると考えられる。反応の度合いを支配する要因には、堆積物の性質、反応時間、反応温度などがある。鳩間と与那国の熱水系は同程度の規模であり、高温熱水はともに海底に近いところで生成していると推定されている。したがって、最も重要な要因は堆積物の厚さであると考えられる。高温熱水が海水と混合・拡散する過程において、タングステンはケイ酸塩鉱物にも硫化物鉱物にも取り込まれない。その結果、堆積物との反応の度合いを鋭敏に反映すると考えられる。

硫化水素を1 mM含む人工熱水を用いた回収実験において、モリブデンは回収されなかった。モリブデンは硫化物 MoS_3 として沈殿したと考えられる。実際の熱水試料中のモリブデンも同様に硫化物として沈殿すると推測される。モリブデン-マグネシウムプロットが下に凸であることは、熱水と海水の混合過程においてモリブデンが海水から除去されることを示唆している。これも硫化物の沈殿によるものと推測される。このことは水曜海山のチムニー中モリブデン濃度が1.25 mmol/kg [4]と著しく高い事実と合致している。温度が350°C以下の熱水中では、モリブデンが硫化物として沈殿することが、中央海嶺型熱水系においても見出されている[12]。

海水中ではよく似た分布を示すタングステンとモリブデンが、熱水系では全く挙動が異なることは興味深い。熱水系はタングステンに対しては供給源、モリブデンに対

しては除去機構となるので、両元素の海洋における循環や滞留時間を対比して再考する必要がある。さらに、タングステン/モリブデン比は、海洋古環境のプロキシとして有用になる可能性がある。貧酸素環境が広がった場合には、タングステンは海水中に残り、モリブデンは海水中から除去されたはずである。また、海底熱水活動が活発であった時代には、タングステン濃度は現代の海洋よりも高かった可能性がある。熱水活動のプロキシとしてはこれまでにストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) などが知られているが、タングステン/モリブデン比を併せて用いることで古環境の理解が深まると期待される。

5. 結言

島弧型熱水中のタングステン濃度は海水中に比べて高い。その重要な起源は、堆積物との低温 (~100°C) での反応である。タングステンは熱水と海水の混合過程においては保存性成分である。これらの性質のために、タングステンは熱水生成過程における堆積物との反応の指標となる。例えば熱水系における堆積層の厚さを推定する上で有用な指標となる可能性がある。一方、モリブデンは熱水反応において、硫化物として除去される。熱水系がタングステンとモリブデンの海洋化学に及ぼす影響を再評価する必要がある。さらに、熱水系におけるタングステンとモリブデンの対照的な挙動は、タングステン/モリブデン比が海洋古環境の有用なプロキシとなる可能性を示唆している。

悼辞

筆者らは本稿を昨年12月17日に他界された中山英一郎先生に捧げる。宗林は昭和58-62年に京都大学理学部附属機器分析センターにおいて、先生のご指導を受けた。

「海洋のタングステン」の研究テーマは、このときに先生から与えられたものである。当時、海洋のタングステンの分布は知られていなかった。一方、モリブデンは生物が必要とする元素でありながら、栄養塩型の分布ではなく、保存性成分型の一様な分布をすることが知られていた。我々は、世界で初めて太平洋におけるタングステンの分布を明らかにした[1]。タングステンはモリブデンの1800分の1という低濃度であるが、モリブデンと同じく保存性成分型の分布であった。これは、溶存種の化学的性質が海洋における分布を決める重要な要因であることを示している。この成果は高く評価され、英国の地球環境化学の教科書[13]にも分布図が掲載された。この成功体験が、宗林のその後の人生を決めた。著者の1人石橋は、中山先生に熱水活動研究の分野にかかわることを薦めた酒井均教授（当時東大海洋研）の学生として、白鳳丸航海などで熱水活動探査の仕事をとにした。その後アメリカの船での調査計画が持ち上がった時に、「禁酒禁煙の船はかなわんわ」と二の足を踏む中山先生の名代をつとめたのが、当時指導を受けていた岡村である。岸田は宗林の学生であり、中山先生の孫弟子にあたる。本稿で述べた成果の重要な部分は、先生が逝去された後に岸田が得たものである。中山先生は後進を褒めるのが上手い方であった。岸田が先生に褒めていただけでないのが、とても残念である。

参考文献

[1] Sohrin Y., Isshiki K., Kuwamoto T., and Nakayama E. (1987) Tungsten in North Pacific Waters. *Mar. Chem.*, **22**, 95-103.
 [2] Sohrin Y., Matsui M., and Nakayama E. (1999) Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea.

Geochim. Cosmochim. Acta **63**, 3457-3466.
 [3] 宗林由樹 (2001) 海水中のタングステンとモリブデン. 月刊海洋号外, **25**, 122-126.
 [4] Ishibashi J. and Urabe T. (1995) Hydrothermal Activity Related to Arc-Backarc Magmatism in the Western Pacific. In Backarc Basins: Tectonics and Magmatism (ed. B. Taylor), pp. 451-495. Plenum Press.
 [5] Sohrin Y., Iwamoto S., Akiyama S., Fujita T., Kugii T., Obata H., Nakayama E., Goda S., Fujishima Y., Hasegawa H., Ueda K., and Matsui M. (1998) Determination of trace elements in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta*, **363**, 11-19.
 [6] 宗林由樹, 藤島夕喜代, 千葉絢子, 石田恒己 (2001) 海水中超微量元素の多元素同時定量法の開発. 分析化学, **50**, 369-382.
 [7] 渡辺一樹, 芝田厚, 梶村 徹, 石橋純一郎, 角皆 潤, 青木正博, 中村光一 (1994) 海洋調査技術, **6**, 29-44.
 [8] 藤倉克則, 藤原義弘, 石橋純一郎, 片岡聡, 小松徹史, 前澤優子, 牧陽之助, 宮崎淳一, 三宅裕志, 岡本和洋, 土田真二, Toth L. G., 大越健嗣, 山口寿之, 山本啓之, 山中寿朗, 渡部 元, 渡部裕美, Zielinski S., 加藤憲二 (2001) JAMSTEC深海研究, **19**, 141-154.
 [9] Von Damm K. L., Edmond J. M., Grant B., Measures C. I., Walden B., and Weiss R. F. (1985) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2197-2220.
 [10] Bowen, H. J. M. (1983) 環境無機化学, 博友社.
 [11] 益田晴恵, 石橋純一郎, 加藤祐三, 蒲生俊敬, 酒井 均 (1987) 海洋科学技術セン

ター試験研究報告, **3**, 225-231.

[12] Metz S. and Trefry J. H. (2000) Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids.

Geochim. Cosmochim. Acta, **64**, 2267-2279.

[13] Andrews, J. E., Brimblecombe, P., Jickells, T. D., Liss, P. S. (1997) 地球環境化学入門, シュプリンガー・フェアラー東京.